

# 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)1月23日

発明の数 1

(全16頁)

1

⑩ 架橋エビクロルヒドリン系重合体ゴムの製造方法

⑪ 特 願 昭44-5031

⑫ 出 願 昭44(1969)1月25日 5  
(特許法第30条第1項適用 日本ゼオン株式会社発行「セクロン技術資料」第1(1968.9)セクロンの加工と配合法その(1)第20項)

⑬ 発 明 者 小室経治

東京都品川区旗の台5の23の2 10

同 稲上昌秋

横浜市港北区太尾町873

同 福田秀夫

茅ヶ崎市鶴が台4の2の506

⑭ 出 願 人 日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2の8

⑮ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

## 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は対照例1及び実施例1のロール混練巻付性を示す写真であり、第3図及び第4図は実施例2～3のエビクロルヒドリン重合体ゴム及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムの架橋状態を示す写真であり、第5図及び第6図は実施例4～7の加硫ダレ現象改良効果を示す写真であり、第7図は実施例23の軟化型老化性改良効果を示すグラフである。

## 発明の詳細な説明

本発明は、改善された性質を有する架橋エビクロルヒドリン重合体ゴム及び／又はエビクロルヒドリン-アルキレンオキシド共重合体ゴム(以下、エビクロルヒドリン系重合体ゴムと総称することあり)の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、エビクロルヒドリン重合体ゴム及び／又はエビクロルヒドリン-アルキレンオキシド共重合体ゴムにブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムを配合し、エビクロルヒドリン重合体及

2

び／又はエビクロルヒドリン-アルキレンオキシド共重合体ゴムは架橋するがブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムは架橋しない架橋剤で該配合物を処理することによつて改善された性質を有するエビクロルヒドリン系重合体ゴムの製造する方法に関する。

エビクロルヒドリン重合体ゴム及びエビクロルヒドリン-アルキレンオキシド共重合体ゴムは、エポキシ基の開環重合により得られる主鎖にエーテル結合を有するエラストマーで耐油性、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐薬品性、ガス不透過性に優れた特徴を兼ね備えている。現在、自動車、航空機、冷凍機その他機械部品関係の分野では、耐油ホース、ガスケット、O-リング、オイルシール等の用途にニトリルゴム、クロロブレンゴム等を使用しているが、用途によつては充分満足されていない現状である。エビクロルヒドリン系重合体ゴムは、前述の如き優れた諸特性を有しているので、これらの用途に充分用い得る工業材料であると期待されている。しかし、該エビクロルヒドリン系重合体ゴムには幾つかの欠陥があり、例えば加工性、加硫ダレ現象、強度特性、軟化型老化性及び摩耗性等において劣る。即ち、固有の粘着性のため、通常のロール混練加工性が悪く、ホースの如き製品の架橋に際して加硫ダレ<ホット・フロー>の現象を呈し、架橋製品の不均一をもたらす。また、架橋されたエビクロルヒドリン系重合体ゴムは破断時強度、磨耗性にも劣っている。さらに、主鎖に不飽和結合を持たないため、本質的には酸化抵抗性に優り、優れた耐熱性を示すが、最終的に軟化型老化現象を呈し、オイルシール、O-リング等の用途において製品形状がくずれ、商品価値が低下するため、硬化型老化への改善が望まれる。

従来、ゴムの特性改良手段としては、配合剤割合による改善または優れた特性を有する異種ゴムとの混合共加硫法による改善が採られてきた。

3

エビクロルヒドリン系重合体ゴムの欠陥改善においては、カーボンの如き配合剤処法によつても大きな効果はなく、異種ゴムとの混合共加硫では、架橋剤、架橋促進剤を異にするため、技術的に困難で未解決の問題が多い。本来、エビクロルヒドリン系重合体ゴムとブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムとは架橋系が全く異なっていることは周知であり、前者は緩慢な架橋速さを、後者は迅速な加硫速さを示し、前者の架橋系で迅速な架橋速さを呈するものは未だ発見されていない。このような両者を混合共加硫すると、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体相は、エビクロルヒドリン系重合体ゴム相よりも加硫が速く進行するため過加硫の状態となり、モジュラスの異常な上昇、伸びの低下を来し、初期加硫物性を損ねるのみならず、熱老化後の物性変化が特に大きい。

本発明の目的は、このようなエビクロルヒドリン系重合体ゴムの欠陥を総合的に改善向上せしめたゴム架橋物、即ち加硫ダレ現象、強度特性、軟化型老化性、磨耗性の改良されたゴム架橋物を提供することにある。

本発明のこのような目的は、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムを、従来の混合共加硫とは異なり、単に有機充填剤としてエビクロルヒドリン系重合体ゴムに配合することによつて達成されることがわかった。即ち、エビクロルヒドリン系重合体ゴム100重量部に対し、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム1~30重量部、好ましくは5~10重量部を配合し、エビクロルヒドリン系重合体ゴムの架橋に通常使用されている周知の架橋剤で架橋することによつて改善された架橋エビクロルヒドリン系重合体ゴムを得ることができる。従来、どのようなゴムにおいても、適正な加硫を行なわないと適正な物性は得られないと言われており、このことは混合共加硫においても同様である。仮に二種のゴムを配合して加硫する場合、同一の加硫系を使用する配合系においては、加硫温度、加硫時間を調整することによつて適度の加硫度を与え得るが、加硫系が異なる場合に一種のゴムの加硫系だけを使用すると、一方のゴムは完全に未加硫の状態になり、混合加硫物の加硫度は上昇せず初期物性も損ねると考えられていた。しかるに本発明は、エビクロルヒドリン系重合体ゴムをブタジエン-アクリロニトリル共

4

重合体ゴムとの配合物を架橋するに際して、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムを架橋しない架橋剤を用いることによつてエビクロルヒドリン系重合体ゴムの欠陥を改善できる点に大きな特徴を有する。

エビクロルヒドリン系重合体ゴムとブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムとの配合物は、第1図及び第2図で比較した如く優れた加工性を有し、該配合物をエビクロルヒドリン系重合体ゴムの架橋に通常使用される周知の架橋剤を用いて得られるゴム架橋物は加硫ダレ現象が著しく改善される(第5図及び第6図)。加硫ダレ現象の改善は、ジビニールベンゼン、ジビニールビリジン等で架橋ゲルを含有させた変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムまたは高温重合によるムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃)の高いブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムが少量の充填量で特に効果的である。また、強度特性も改善され、常温において低硬度、高伸度、高破断時強度を示し、磨耗性も改良される。更に、第7図に示した如く軟化型老化現象も防止され、長期間の熱老化試験に於いて軟化することなく硬化していることは驚くべきことである。しかし、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムが30重量%を越すと、該配合物の強度特性、耐油性が劣り、好ましくない。

該配合物に使用されるエビクロルヒドリン系重合体ゴムは、エビクロルヒドリン単独重合体、エビクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エビクロルヒドリン-プロピレンオキシド共重合体、エビクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテル共重合体の如きエビクロルヒドリンとアルケンオキシドとの共重合体及びこれらの混合物であり、ポリマー・ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃) 30~140であればよい。また、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムは通常の乳化重合、溶液重合によつて得られ、結合ニトリル量10~60重量%、ポリマー・ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃) 30~130を有し、ジビニールベンゼン、ジビニールビリジンなどで架橋ゲルを含有させてもよい。

該エビクロルヒドリン系重合体ゴムの架橋に好適な架橋剤としては、従来、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントラミ

5

ンなどの如き脂肪族ポリアミン類、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、クメンジアミンなどの如き芳香族ポリアミン類、エチレンジアミカルバメート、ヘキサメチレンカルバメートなどの如きポリアミカルバミン酸塩類及び尿素、ビウレット、チオ尿素、ジブチルチオ尿素などの如きケトポリアミン類より成る群から選ばれた少なくとも一種の化合物、或いは上記群の化合物、2-メルカプトイミダゾリン類及び2-メルカプトピリミジン類より成る群から選ばれた少なくとも一種の化合物(II)と周期律表Ⅱ-A、Ⅲ-B、Ⅳ-A、Ⅴ-A及びⅥ-A族の金属の化合物より成る群から選ばれた少なくとも一種の化合物(III)との組合せが知られており、本発明に於いては2-メルカプトイミダゾリンと四三酸化鉛との組合せが最も好ましい。

本発明によるゴム架橋剤は、エビクロルヒドリン系重合体ゴムとブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムとをローミル、パンバリーの如き混合機によつて混合するか又は溶液中で混合し、乾燥したものを架橋することによつて得られ、通常ゴム配合物に使用される補強剤、充填剤、軟化可塑剤、老化防止剤及びその他配合剤を目的に応じて配合しても本発明の効果は損われない。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。25  
実施例1及び対照例1

第1表に示す配合割合で配合物を調製し、8インチロール温度50~60℃、ロール回転数20/24 r. p. m. でロール混練性を検討した。用いたエビクロルヒドリン重合体ゴムはムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃) 55のものであり、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムはムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃) 100のものである。比較のため、エビクロルヒドリン重合体ゴム単独の場合について併記する。第1図は対照例1のロール混練性不可の状態を示す写真であり、第2図は実施例1のロール混練性優の状態を示す写真である。本実施例から、エビクロルヒドリン重合体ゴムにブタジエン-アクリロニトリル共重合体を10重量部配合することによつて加工性が著るしく向上することがわかる。

6

第 1 表

	対照例 1	実施例 1
エビクロルヒドリン重合体ゴム	100部	100部
ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム	—	10
ステアクリン酸亜鉛	1	1
FEF級カーボン	50	50

註：\*<sub>1</sub> 商品名Hydrin 100 (米国グッドリッチ・ケミカル社製)

\*<sub>2</sub> 商品名Hycar 1411 (米国グッドリッチ・ケミカル社製)

## 実施例 2~3

第2表に示す配合割合で配合物を調製し、155℃のビスキュロメーターで架橋し、そのビスキュロトルクを測定した。第3図(エビクロルヒドリン系重合体ゴムのビスキュロトルク)及び第4図(ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムのビスキュロトルク)に示されるように、エビクロルヒドリン系重合体ゴムの架橋に用いられている架橋系では、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムの架橋が起らない。

第 2 表

	実施例 2	実施例 3
エビクロルヒドリン重合体ゴム	100部	—
Hycar 1041*	—	100部
ステアリン酸スズ(滑剤)	1	1
四三酸化鉛	5	5
FEF級カーボン	50	50
2-メルカプトイミダゾリン	1.5	1.5
ニッケル・ジブチルチオカルバ	2.0	2.0

註：\*<sub>2</sub> ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムの商品名(米国グッドリッチ・ケミカル社製、ムーニー粘度

7

ML<sub>1+4</sub> (100℃) = 85)\*<sub>1</sub> 前出

実施例4~7及び対照例2

第3表に示す配合割合で棒状の配合物を調製し、5から順に  
ギヤ式空気加熱老化試験機中に150℃で両端を水平に固定し18時間の加熱架橋を行なった。用いたエピクロルヒドリン重合体ゴムは実施例1と\*

8

■同じであり、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムは二種の品種につき各々10及び30重量部配合して検討した。第5図及び第6図は加硫ダレ改良効果を示す写真であつて、第5図には上から順に対照例2、実施例4及び5における、第6図には上から順に対照例2、実施例6及び7における、それぞれ水平線からの加硫ダレ距離が示されている。

第 3 表

	対照例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
エピクロルヒドリン重合体ゴム * <sub>1</sub>	100部	100部	100部	100部	100部
Hycar 1411 * <sub>2</sub>	—	10	30	—	—
Hycar 1402 X 82 * <sub>4</sub>	—	—	—	10	30
ステアリン酸スズ	1	1	1	1	1
四三酸化鉛	5	5	5	5	5
FEF級カーボン	50	50	50	50	50
2-メルカプトイミダゾリン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ニッケル・ジブチルジチオカルバメート	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

註：\*<sub>4</sub> ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムの商品名(米国グッドリッチ・ケミカル社製、ムーニー粘度 ML<sub>1+4</sub> (100℃) = 83、架橋ゲル含有)

\*<sub>1</sub> 前出\*<sub>2</sub> 前出

実施例8~14及び対照例3

第 4 表

第4表に示す配合割合で配合物を調製し、該配合物を50~80℃で2本のロールミルで配合混練し、鋼製金型内で155℃30分間の条件で架橋して、強度特性、磨耗特性について検討した。結果を第5表に示す。ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ゴムを10部配合することによつて、35引張強さ、伸び、磨耗性が改善されることがわかる。

	対照例 3	実施例 8 ~14
エピクロルヒドリン重合体ゴム * <sub>1</sub>	100	100
ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム	—	10
ステアリン酸スズ	1	1
四三酸化鉛	5	5
2-メルカプトイミダゾリン	1.5	1.5
ニッケル・ジブチルジチオカルバメート	2.0	2.0
FEF級カーボン	50	50

註：\*<sub>1</sub> 前出

第 5 表

対照例 3	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
配合されたブタジエン・アクリロニトリル共重合体 <sub>A</sub>	Hycar 1000x132* <sub>8</sub>	Hycar 1041* <sub>9</sub>	Hycar 1411* <sub>10</sub>	Hycar 1042* <sub>11</sub>	Hycar 1042x82* <sub>12</sub>	Hycar 1043* <sub>13</sub>	Hycar 1041* <sub>14</sub>
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	158	183	169	173	177	185	179
伸び (%)	280	380	300	340	330	350	320
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	147	124	134	115	135	129	131
硬 さ (JIS)	82~80	76~71	72~68	78~74	70~66	74~70	72~68
ワイリアムス磨耗量 (cc/hr)	900	650	770	800	730	690	720
註: * <sub>5</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量50%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-48、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>6</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量40%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-85、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>7</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量40%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-100、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>8</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量34%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-84、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>9</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量34%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-83、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>10</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量28%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-82、米国グッドリッチ・ケミカル社製) * <sub>11</sub> ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(結合ニトリル量18%、ML <sub>1</sub> + <sub>4</sub> (100℃)-73、米国グッドリッチ・ケミカル社製)							

11

12

## 実施例15~21及び対照例4

実施例8~14と同一の条件でエピクロヒドリン重合体ゴムの代りにエピクロヒドリン-エチレンオキシド共重合体(商品名Hydria 200、ML 1+4 (100℃)=95、米国グッドリッチ・ケミカル社製)を使用して強度特性磨耗性について検討した。結果を第6表に示す。実施例8~14と同様、引張強さ、伸び、磨耗性が改善されている。

第 6 表

	対照例4	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
配合されたブタジエン・アクリロニトリル共重合体	—	Hycar 1000 x 132	Hycar 1041	Hycar 1411	Hycar 1042	Hycar 1042 x 82	Hycar 1043	Hycar 1014
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	145	158	177	173	169	161	159	164
伸 び (%)	230	310	370	350	400	340	410	420
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	109	113	129	131	108	113	107	105
硬 さ (JIS)	81~79	79~76	79~76	78~75	78~76	78~75	77~75	76~74
ワイリアムス磨耗量 ( $\alpha$ /P hr)	1200	950	1000	650	800	900	850	800

13

14

実施例 22~24 及び対照例 5~6

ムーニー粘度  $ML_{1+4}$  (100℃) = 55 の  
エビクロルヒドリン重合体ゴムと  $ML_{1+4}$ (100℃) = 85 のブタジエン-アクリロニ  
リル共重合体ゴムとを、第 7 表に示す割合で、二  
本のロールミルにより、温度 50~80℃ で配合し、鋼製金型中で 155℃、30 分間の条件で架  
橋して、強度特性、磨耗特性、老化特性、耐油性  
について検討した。老化試験は、テストチューブ  
式空気加熱老化試験機中で 150℃ で行ないその  
試験結果を第 8 表に示す。対照例 6 は混合共加硫  
処法で行なったものである。

第 7 表

	対照例 5	実施例 22	実施例 23	実施例 24	対照例 6
エビクロルヒドリン重合体ゴム*	100部	100部	100部	100部	100部
Hycar 1041*	—	5	10	30	30
ステアリン酸スズ	1	1	1	1	1
四三酸化鉛	5	5	5	5	5
亜鉛華	—	—	—	—	1.5
FEF級カーボン	50	50	50	50	50
2-メルカプトイミドアゾリン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジベンツチアジル・ジサルファイト	—	—	—	—	0.6
硫 黄	—	—	—	—	0.45
ニッケル・ジブチルジチオカルバメート	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

註：\*<sub>1</sub> 前出\*<sub>2</sub> 前出

第 8 表

	対照例 5	実施例 22	実施例 23	実施例 24	対照例 6
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	153	173	179	189	177
伸 び (%)	290	330	370	510	240
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	77	69	61	38	99
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	143	136	130	90	152
硬 さ (JIS)	79~75	75~73	72~69	66~61	71~69
45分ブロック架橋					
反発弾性 (%)	18.0	19.5	20.5	25.0	26.5
圧縮永久歪 (%)	67.4	67.0	65.3	67.8	67.1
130℃×70時間					
ウィリアムス磨耗 (cc./HP hr)	900	820	770	550	500

15

16

## ASTM #3 油中 100℃×70 時間浸漬

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	160	165	168	173	168
伸 び	(%)	210	230	250	360	160
200%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	159	153	149	108	171
硬 さ	(JIS)	75~73	72~69	70~68	61~57	74~71
容積変化率	(%)	+7.1	+7.4	+7.7	+8.3	+6.8

## Fuel B 中 100℃×70 時間浸漬

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	117	115	115	110
伸 び	(%)	180	210	230	320
200%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	—	111	108	77
硬 さ	(JIS)	69~68	65~63	63~61	52~50
容積変化率	(%)	+17.3	+18.6	+20.0	+22.1

## 150℃×3日老化後

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	180	177	176	150
伸 び	(%)	130	130	130	150
100%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	144	143	141	91
硬 さ	(JIS)	82~80	77~75	74~72	70~66

## 150℃×6日老化後

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	133	125	120	78	19
伸 び	(%)	160	120	100	60	10
100%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	91	90	—	—	—
硬 さ	(JIS)	85~83	83~81	80~78	78~75	96~92

## 150℃×9日老化後

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	101	81	63	36
伸 び	(%)	150	80	60	20
100%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	71	—	—	—
硬 さ	(JIS)	84~80	84~81	83~80	80~78

## 150℃×12日老化後

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	67	57	40	—*
伸 び	(%)	170	70	60	—*
100%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	46	—	—	—
硬 さ	(JIS)	81~74	85~82	87~82	89~87

## 150℃×20日老化後

引張強さ	(kg/cm <sup>2</sup> )	22	—*	—*	—*
伸 び	(%)	220	—*	—*	—*
100%モジュラス	(kg/cm <sup>2</sup> )	17	—	—	—
硬 さ	(JIS)	70~60	88~85	91~90	90~88

註：\* 硬化のため、測定できず。



17

ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムを配合しても、耐油性はそれ程悪くならず、20日間老化後には架橋エピクロルヒドリン重合体ゴムが軟化するのに対して、硬化型老化性を示している(第7図)。また、対照例6に示した如く、混合共加硫処法によると、モジュラスが異常に高く、100%モジュラスで99, 200%モジュラスで152という値を示しており、6日間老化後のデーターから硬化型老化が急激に起こりすぎて好ましくないことがわかる。

実施例25~26及び対照例7

ムーニー粘度  $ML_{1+4}(100^\circ C) = 95$  のエピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴムと  $ML_{1+4}(100^\circ C) = 85$  のブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムとを第9表に示す割合で配合し、実施例22~24と同じ条件で老化試験を行なった。試験結果を第10表に示す。

18

第 9 表

	対照例 7	実施例 25	実施例 26
エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴム <sup>*1</sup>	100	100	100
Hycar 1041 <sup>*5</sup>	—	10	20
ステアリン酸スズ	1	1	1
四酸化鉛	—	—	—
FEF級カーボン	50	50	50
2-メルカプトイミドアゾリン	1.5	1.5	1.5
ニッケル・ジブチルジチオカルバメート	2.0	2.0	2.0

註: <sup>\*1</sup> 前出

<sup>\*5</sup> 前出

第 10 表

	対照例 7	実施例 25	実施例 26
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	145	177	174
伸 び (%)	230	370	540
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	76	69	45
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	109	129	93
硬 度 (JIS)	81~79	79~76	74~69
ウィリアムズ磨耗 (cc/HP hr)	1200	1000	800
150℃×3日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	159	155	122
伸 び (%)	130	120	120
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	129	134	158
硬 度 (JIS)	84~82	84~81	81~78
150℃×9日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	63	—*	—*
伸 び (%)	180	—*	—*
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	43	—	—
硬 度 (JIS)	74~70	88~86	90~88

註: \* 硬化のため測定できず。

19

20

実施例 27~33 及び対照例 8~12

ムーニー粘度  $ML_{1+4}$  (100℃) = 55 の  
 エピクロルヒドリン重合体ゴムと  $ML_{1+4}$   
 (100℃) = 85 のブタジエン-アクリロニ  
 リル 共重合体ゴムとを第 11 表、第 13 表及び第 5

■ 15 表に示す割合で配合し、実施例 22~24 と  
 同じ条件で老化試験を行なった。試験結果を第  
 12 表、第 14 表及び第 16 表に示す。この実験  
 は、架橋系の種類を変えて行なったものである。

第 11 表

	対照例 8	実施例 27	実施例 28
Hydrin 100*	100	100	100
Hycar 1041*	—	10	20
ステアリン酸亜鉛	1	1	1
四三酸化亜鉛	5	5	5
FEFカーボン	30	30	30
ニッケル・ジブチル・ジチ オカルバメイト	1	1	1
ヘキサメチレンジアミン	0.75	0.75	0.75

註：\*<sub>1</sub> 前出\*<sub>2</sub> 前出

第 12 表

	対照例 8	実施例 27	実施例 28
155℃×30分架橋			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	152	167	180
伸 び (%)	480	580	650
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	51	41	35
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	89	85	54
硬 さ (JIS)	76~74	70~68	63~60
ウィリアムス磨耗 (cc/HP hr)	500	450	350
150℃×6日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	41	53	49
伸 び (%)	290	200	150
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	35	28	27
硬 さ (JIS)	85~77	81~79	74~71
150℃×20日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	15	—*	—*
伸 び (%)	280	—*	—*
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	5	—	—
硬 さ (JIS)	53~50	91~90	94~92

註：\* 硬化のため測定できず。

21

22

第

13

表

	対照例 9	実施例 29	実施例 30
Hydrin 100 * <sub>1</sub>	100	100	100
Hycar 1041 * <sub>2</sub>	—	10	30
ステアリン酸亜鉛	1	1	1
四三酸化鉛	5	5	5
FEFカーボン	30	30	30
ニッケル・ジブチル・ジチオカルバメイト	1	1	1
トリメチル・チオウレア	2.5	2.5	2.5

註：\*<sub>1</sub> 前出\*<sub>2</sub> 前出

第

14

表

	対照例 9	実施例 29	実施例 30
155℃×30分架橋			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	162	171	198
伸 び (%)	640	680	790
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	41	31	25
200%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	69	62	53
硬 さ (JIS)	61~58	51~49	47~45
ウィリアムス磨耗 (cc/HP hr)	940	800	650
150℃×6日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	19	25	32
伸 び (%)	320	180	150
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	10	21	28
硬 さ (JIS)	52~34	82~80	89~87
150℃×20日老化後			
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	軟化のため	—*	—*
伸 び (%)	試料が切断した	—*	—*
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	—	—	—
硬 さ (JIS)		94~92	96~94

註：\* 硬化のため測定できず。

23

24

第 15 表

	対照例 10	実施例 31	対照例 11	実施例 32	対照例 12	実施例 33
Hydrin 100 *	100	100	100	100	100	100
Hycar 1041 *	—	10	—	10	—	10
ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1
二塩基性フタル酸鉛	5	5	—	—	—	—
二塩基性亜リン酸鉛	—	—	5	5	—	—
酸化マグネシア	—	—	—	—	5	5
FEFカーボン	50	50	50	50	50	50
ニッケル・ジブチル・ジチオカルバメイト	2	2	2	2	2	2
2-メルカプト・イミダゾリン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

註：\*<sub>1</sub> 前出\*<sub>2</sub> 前出

第 16 表

	対照例 10	実施例 31	対照例 11	実施例 32	対照例 12	実施例 33
155℃×30分架橋						
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	125	142	138	153	135	155
伸 び (%)	360	430	360	480	350	510
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	65	54	61	49	53	41
硬 さ (JIS)	80~72	70~65	80~74	69~64	74~70	61~57
150℃×6日老化後						
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	113	105	107	98	138	118
伸 び (%)	210	150	220	90	200	80
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	64	83	60	—	80	—
硬 さ (JIS)	80~72	81~76	80~71	82~80	77~74	79~78
150℃×20日老化後						
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	38	—*	12	—*	54	—*
伸 び (%)	280	—*	380	—*	280	—*
100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	15	—	—	—	21	—
硬 さ (JIS)	52~50	92~90	50~48	93~92	58~56	93~91

註：\* 硬化のため測定できず。

25

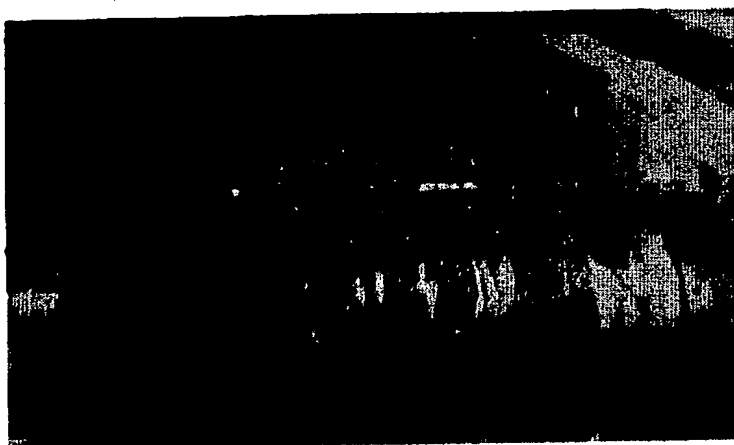
## ⑦特許請求の範囲

1 ムーニー粘度  $ML_{1+4}$  (100℃) が30～140であるエビクロルヒドリン重合体ゴム及び／又はエビクロルヒドリンーアルキレンオキシド共重合体ゴム100重量部に対して結合ニトリル量が10～60重量%でムーニー粘度  $ML_{1+4}$  (100℃) が30～130であるブタジエンーアクリロニトリル共重合体ゴムを1～30重量部

26

配合し、エビクロルヒドリン重合体ゴム及び／又はエビクロルヒドリンーアルキレンオキシド共重合体ゴムは架橋するがブタジエンーアクリロニトリル共重合体ゴムは架橋しない架橋剤で該配合物を処理することを特徴とする改善された性質を有するエビクロルヒドリン重合体ゴム及び／又はエビクロルヒドリンーアルキレンオキシド共重合体ゴムの製造法。

オノ図



オニ図

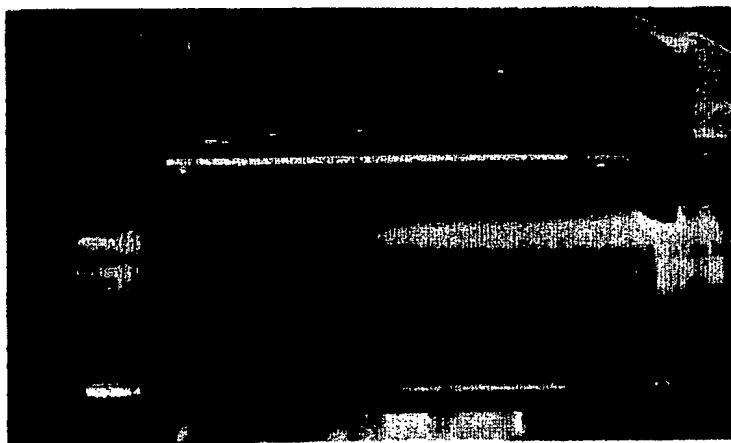


図 3

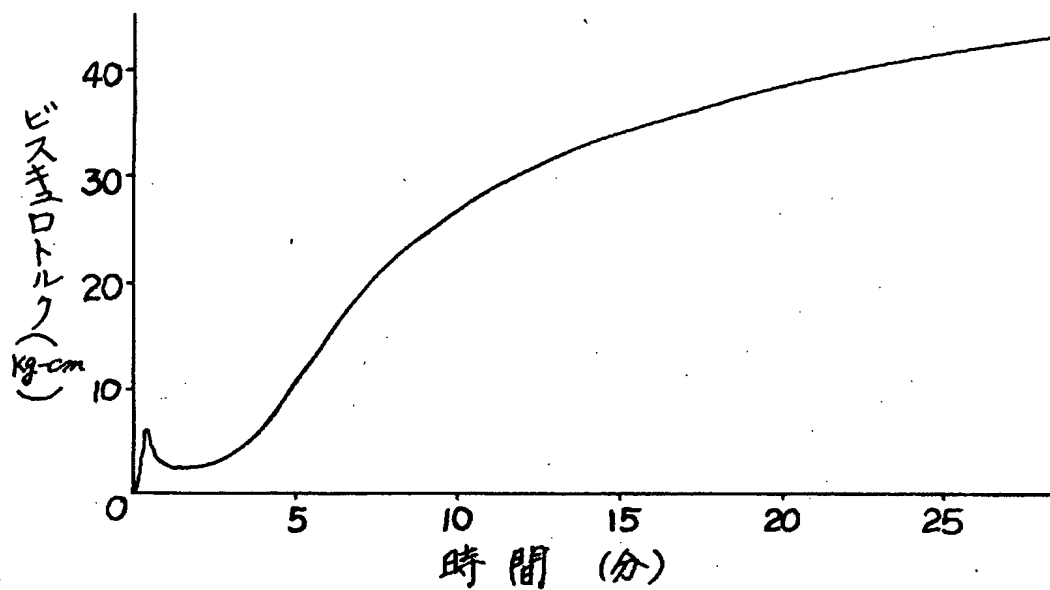


図 4

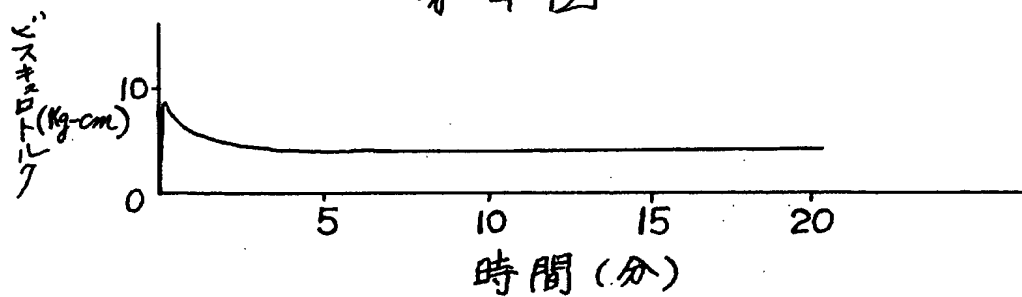


图 5 方

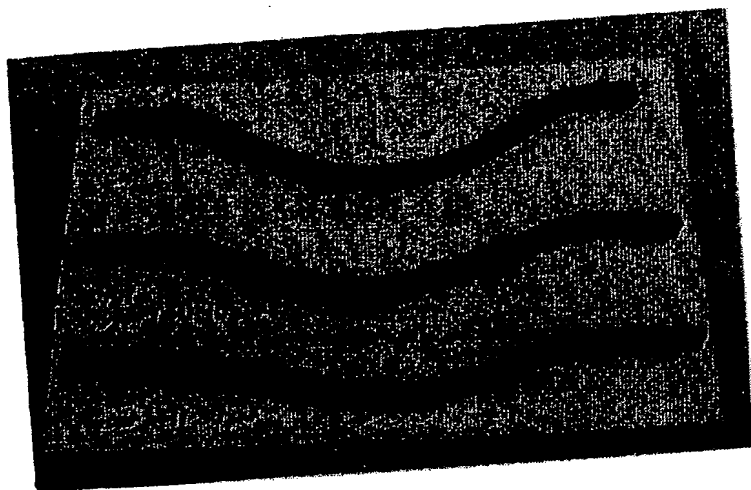


图 6 方



# オ 7 図

軟化型老化性の改良効果

